



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 5月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-151663

出 願 人

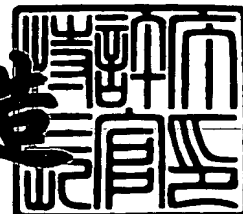
Applicant(s):

セイコーエプソン株式会社

2001年 5月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3048174

【書類名】 特許願

【整理番号】 J0079003

【提出日】 平成12年 5月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00
C08B 37/06

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 ウィリアム マリット

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代表者】 安川 英昭

【代理人】

【識別番号】 100093388

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 喜三郎

【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 1 3 9

【選任した代理人】

【識別番号】 100095728

【弁理士】

【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【選任した代理人】

【識別番号】 100107261

【弁理士】

【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711684

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリガラクトuron酸の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) ペクチンまたはペクチン酸塩を水に溶解して、ペクチンまたはペクチン酸塩を5重量%以上含む酸性溶液を調製する段階、

(b) 前記溶液に過酸化水素および鉄塩を加えて前記ペクチンまたはペクチン酸塩を酸化する段階、

(c) 前記酸化反応が終了した後、ポリガラクトuron酸を含む前記溶液を不溶性の鉄生成物から分離する段階、

(d) ポリガラクトuron酸を含む前記溶液を酸性にしてpHを3.0以下にする段階

(e) 低分子量アルコール、低分子量カルボン酸またはそれらの混合物を加えて、ポリガラクトuron酸を選択的に沈殿させる段階、および

(f) 前記反応混合液からポリガラクトuron酸を分離する段階から成る、実質的に非ガラクトuron酸系糖類不純物を含まない、重合度が20未満のポリガラクトuron酸を製造する方法。

【請求項2】 前記ペクチンまたはペクチン酸塩と会合するカチオンが主としてリチウム塩であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記ペクチンまたはペクチン酸塩を5重量%以上含む前記酸性溶液のpHが3.0以上5.0以下であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記過酸化水素が、過酸化水素水溶液の形で添加されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 使用する過酸化水素の量が、好ましくは、前記ペクチンまたはペクチン酸塩に対して25乃至160モル%の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項6】 前記鉄塩が第一鉄塩であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項7】 使用する前記鉄塩の量が、好ましくは、前記過酸化水素に対し

て0.01乃至10モル%の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項8】 ポリガラクトロン酸を選択的に沈殿させるために使用する前記低分子量のカルボン酸が、酢酸および／またはプロピオン酸から選択されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項9】 ポリガラクトロン酸を選択的に沈殿させるために使用する前記低分子量のアルコールが、メタノール、エタノール、n-プロパノールおよび2-プロパノールから成る群の中から少なくとも1つ以上選択されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項10】 ペクチンまたはペクチン酸塩の分子量が 50,000 g/モル以下であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、重合度が20未満の、実質的に非ガラクトロン酸系糖類不純物を含まないポリガラクトロン酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリガラクトロン酸は、カルシウムイオンに対して高い親和性を有するために、スケール形成防止剤およびスケール除去剤としての有用性が期待されている。ポリガラクトロン酸が生分解性であることは、環境保全および廃棄物処理の観点から特に有益である。さらに、ポリガラクトロン酸は、分裂活性、アジュバント活性、インターフェロン産生能、マクロファージ活性化能および抗腫瘍活性といったマウスの免疫調節活性を示すことが明らかにされている (Y. Kumazawa, K. Mizunoe, Y. Otsuka, "Immunostimulating Polysaccharide Separated from Hot Water Extract of Angelic Acutiloba Kitagawa Yamato Tohki," Immunology, 47, 75-83 (1982))。また、ポリガラクトロン酸は植物防御刺激活性を示すことが明らかにされている (E.A. Nothnagel, M. McNeil, P. Albersheim, and A. Dell, "Host-Pathogen Interactions XXII, A Galacturonic Acid Oligosaccharide from Plant Cell Walls Elicits Phytoalexins," Plant Physiology, 71,

916-926 (1983))。さらに、ポリガラクトuron酸の還元末端に疎水性ポリマーを共有結合させた誘導体は、インクジェットプリンターに使用される水性インク組成物の顔料を分散させるための分散剤として有用である。

【 0 0 0 3 】

ポリガラクトuron酸が得られるペクチンは、レモン、ライム、グレープフルーツ、オレンジ、マンゴー、リンゴ、ヒマワリおよび甜菜などの果実に含まれる天然由来の水性コロイド成分である。ペクチンは主に1→4結合 α -D-ガラクトuron酸メチルエステルと1→4結合 α -D-ガラクトuron酸からなる。ペクチンを構成するガラクトuron酸メチルエステルとガラクトuron酸を合わせた含有量は典型的には約70%を超える。ポリガラクトuron酸塩の配列は1→2結合 L-ラムノースによって遮断され、それが高分子主鎖にねじれをもたらしている。ペクチンには、主にアラビノース、ガラクトース、キシロース、フコースといった中性糖単位で構成された分岐鎖も含まれている。

【 0 0 0 4 】

ペクチンはプロトペクチンと呼ばれる非可溶性の形で果物に存在している。ペクチンは柑橘類の皮、リンゴの搾りかすまたは甜菜パルプを熱希酸性水溶液で抽出することによりプロトペクチンから得られる。酸抽出の過程でガラクトuron酸メチルエステル単位の一部は脱エステル化されてガラクトuron酸単位に変化する。抽出工程を注意深く制御すれば、ガラクトuron酸メチルエステル単位とガラクトuron酸単位の比が20:1程度のペクチンを得ることも可能である。しかし、2:1程度の比が普通である。ペクチンをさらにアルカリ水溶液または酸性水溶液で処理すると、脱エステル化がさらに進む。メチルエステル単位とガラクトuron酸単位の比が1:19以下のペクチンは慣用的にペクチン酸と呼ばれている。ペクチン酸は水にはほとんど溶けない。しかし、適当な塩基で中和すると水に良くとけるペクチン酸塩が得られる。ペクチンという用語は、慣用的に、ガラクトuron酸単位が酸の形で存在しているペクチン多糖類、またはガラクトuron酸単位が塩基で中和された塩の形で存在しているペクチン多糖類、またはそれらの混合物を指している。

【 0 0 0 5 】

適当な前駆物質を酸、アルカリまたは酵素で加水分解すれば、エステル化度が低くポリガラクトロン酸含有量の高い低分子量のペクチンを得ることができることは先行技術でよく知られている。以下に、これらの方法の実例を詳細に述べる。

【 0 0 0 6 】

酸加水分解の代表的な方法は R. Kohn, "The Activity of Calcium Ions in Aqueous Solutions of the Lower Calcium Oligogalacturonates," Carbohydrate Research, 20, 351-356 (1971)に記載されている。そこに記載されている酸加水分解では、ペクチン酸を水酸化ナトリウムで中和してペクチン酸ナトリウム塩の1重量%溶液を調製する必要がある。出発物質のペクチン酸は市販のリンゴペクチンを繰り返しアルカリ脱エステル処理することにより得られる。

【 0 0 0 7 】

次に、ペクチン酸ナトリウム塩溶液に希硫酸を滴下してpHを3.3にする。前記希硫酸を定期的に添加して溶液のpHを3.3に保ちながら、該反応溶液を100° Cで17時間加熱する。冷却した溶液を濾過し、濾液を可能な限り少量の炭酸バリウムで中和する。次に、中和した溶液をイオン交換樹脂のカラム (Zerolit 225-H+) に注入し酸性溶液で展開する。集めたイオン交換溶液をロータリーエバポレーターによって最初の溶液の1/3の量まで濃縮する。次に、4倍量のエタノールを加えるとオリゴマー生成物が沈殿してくる。生成物を濾取し、エタノールで洗い、乾燥させる。

【 0 0 0 8 】

前記酸加水分解法はポリガラクトロン酸を実験室規模で調製するには有用であるかもしれないが、工業生産に使用する場合のように大規模で実施するには困難を伴うものと思われる。その理由は、原料ペクチン酸の濃度が1重量%にすぎないという点にある。しかも、前記酸加水分解法は多段階からなり、そして複雑である。

【 0 0 0 9 】

代表的なアルカリ加水分解法は、欧州特許出願 EP 0 487 340 AI, "Coating for Food Composition Limiting Fat Absorption upon Frying" に記載されてい

る。そこに記載されているアルカリ加水分解は、60%イソプロパノール水溶液中の10重量%ペクチンのスラリーを調製する必要がある。次に、タイプ（エステルか酸か）に関係なくガラクトツロニド1当量当たり3当量の固体水酸化ナトリウムをスラリーに加える。スラリーを25°Cで5日間攪拌して解重合と脱エステル化を行う。生成物を濾過し、濾過ケーキを60%イソプロパノール水溶液で洗って過剰のアルカリを除く。鉍酸を加えてフィルターケーキのpHを4乃至6に調節する。酸性にした生成物を乾燥する。この方法によれば、粘度測定で決定したポリガラクトツロン酸生成物の分子量は2,000から20,000の範囲にある。前記分子量範囲は11乃至114の重合度に相当する。

【 0 0 1 0 】

前記アルカリ加水分解法はポリガラクトツロン酸を実験室規模で調製するには有用であるかもしれないが、工業生産に使用する場合のように大規模で実施するには困難を伴うものと思われる。その理由は、解重合と脱エステル化反応が不均一系で行われる点にある。大量規模では、不溶性のペクチンとアルコール性水酸化ナトリウムとの不均一混合物の混合が不十分となり、分子量分布の広い製品ができるものと予想される。また、上で述べたようにポリガラクトツロン酸生成物の重合度は11乃至114の範囲にあり、20より小さい本発明のポリガラクトツロン酸の重合度とほとんど重複しない。加水分解の時間を長くすれば平均重合度は減少するであろうが、広い分子量分布が狭くなって本発明が指定する範囲内の平均重合度を得られる見込みはないだろう。

【 0 0 1 1 】

代表的な酵素加水分解法は、Y. K. LiuおよびB. S. Luh, "Quantitative Aspects of Pectic Acid Hydrolysis by Endo-polygalacturonase from *Rhizopus Arrhizus*," *Journal of Food Science*, 45, 601-604 (1980)に記載されている。そこに記載されている酵素加水分解法では *Rhizopus Arrhizus*を感染させたアブリコットから分離したendo-polygalacturonase (RAPG)が使用される。加水分解には、pH5の0.03-M酢酸/0.06-M塩化ナトリウム緩衝液に溶かしたペクチン酸ナトリウム塩の0.45重量%溶液が必要である。ペクチン酸溶液10 mL当たり精製した RAPG0.1 mL（標準検定法で決定された polygalacturonase 0.62単位）が使用

される。RAPGによって30° Cで48時間加水分解後の生成物は、ガラクトツロン酸(GAと略記、6.5 %)、GA2量体(18 %)、GA3量体(55.0 %)、GA4量体(6.6 %)、GA5量体(5.1 %)、GA6量体(3.0 %)および少量のその他のオリゴマーである。上記刊行物に記載されている分析によると、RAPGは、重合度が約24のペクチンで最も速く反応する。

【 0 0 1 2 】

前記酵素加水分解法は実験室規模で調製するには有用であるかもしれないが、工業生産に使用する場合のように大規模で実施するには困難を伴うものと思われる。その理由は、原料ペクチン酸の濃度が0.45重量%にすぎないという点にある。また、酵素から生成物を分離することは容易なことではないと予想される。さらに、上で述べたように、生成物の重合度が3乃至6の範囲にあり、かなりの量のガラクトツロン酸とガラクトツロン酸2量体を含んでいる。前記生成物は本発明の対象生成物であるポリガラクトツロン酸というよりも、オリゴガラクトツロン酸に分類した方が適当である。

【 0 0 1 3 】

上で述べたペクチンおよび／またはペクチン酸の前記酸加水分解、アルカリ加水分解および酵素加水分解以外に、過酸化水素および鉄塩を使用するペクチンおよび／またはペクチン酸の酸化が報告されている。V.H.von Eulerらによる「ペクチン、ジケトグルン酸およびピルビン酸の酸化的脱カルボン酸」、Makromol. Chem. 18/19, 375-382(1956) には、過酸化水素と塩化第二鉄で処理したペクチン溶液は、著しく粘度が低いことが報告されている。分解生成物としては、ガラクトースと二酸化炭素が報告され、二酸化炭素は炭酸バリウムとして重量分析されている。しかし、低分子量ポリガラクトツロン酸が得られるような分解反応に、この刊行物と異なる条件で過酸化水素および鉄塩を使用した場合、何らかの選択性が現れるということをこの刊行物は何ら示唆していない。

【 0 0 1 4 】

【発明が解決しようとする課題】

上記の例から分かるように、重合度が20未満の、実質的に非ガラクトツロン酸系糖類不純物を含まないポリガラクトツロン酸の製造を工業的規模で実施する方法は

今なお必要とされている。具体的には、出発物質がペクチン、ペクチン酸またはペクチン酸塩のいずれであっても、その濃度が5重量%より高い製造方法が必要とされている。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、重合度が20未満の、実質的に非ガラクトuron酸系糖類不純物を含まないポリガラクトuron酸を製造する実用的な方法を提供することにある。本発明者は、過酸化水素と鉄塩の組み合わせがペクチンまたはペクチン酸塩の濃厚溶液の酸化に効果をもたらすことを発見した。これには、ポリガラクトuron酸が容易に分離される溶液が得られるなど、適当な選択性がある。鉄塩を加えない過酸化水素を使用すると、たとえ高温にしても、ペクチンまたはペクチン酸の酸化速度は低下する。さらに、鉄塩を加えない過酸化水素を使用して製造したポリガラクトuron酸製品は、重合度が20以上になり、多量の非ガラクトuron酸系糖類不純物を含んでいる。これらの知見が、本発明の根底を成している。

【0016】

本発明によると、次に挙げる段階から成る、実質的に非ガラクトuron酸系糖質不純物を含まない重合度が20未満のポリガラクトuron酸の製造方法が提供される。第1に、ペクチンまたはペクチン酸塩を水に溶解して、ペクチンまたはペクチン酸塩を5重量%以上含む溶液を調製する。第2に、前記溶液に過酸化水素および鉄塩を加えて前記ペクチンまたはペクチン酸塩を酸化する。第3に、前記酸化反応が終了した後、ポリガラクトuron酸を含む前記溶液を不溶性の鉄生成物から分離する。第4に、ポリガラクトuron酸を含む前記溶液を酸性にしてpHを3.0以下にする。第5に、低分子量アルコール、低分子量カルボン酸またはそれらの混合物を加えて、前記ポリガラクトuron酸を選択的に沈殿させる。最後に、従来法によって前記ポリガラクトuron酸を分離する。

【0017】

【発明の実施の形態】

重合度が20未満の、非ガラクトuron酸系糖不純物を実質的に含まないポリガラクトuron酸の実用的な製造方法を以下に説明する。また、実質的に非ガラクト

ン酸系糖類不純物を含まないとは、試料を D_2O に溶解した10重量%溶液の ^{13}C -NMRにおいて、ポリガラクトuron酸のC-1、C-2、C-3、C-4、C-5およびC-6に相当する6つの主要ピークのみが観察できるということである。

【 0 0 1 8 】

上で述べたように、ペクチンは過酸化水素水溶液と鉄塩の組み合わせによってガラクトースと二酸化炭素に分解されることが知られている。しかし、報告されている分解反応は、低分子量ポリガラクトuron酸を得ることができるといえるような選択性があるということを示唆していない。理論的にはともかくとして、本発明者は、中濃度の溶液を使用する本発明の条件下では、前記分解反応は低分子量のポリガラクトuron酸が得られるように制御することが可能であり、かつ選択的であると確信している。

【 0 0 1 9 】

本発明で出発原料として使用されるペクチンまたはペクチン酸塩は市販品であればいかなるペクチンまたはペクチン酸塩であってもよい。ポリガラクトuron酸が目的生成物であるので、出発原料にはガラクトuron酸に富むペクチンまたはペクチン酸塩が好ましい。一般に、柑橘類の皮から抽出されたペクチンがガラクトuron酸に特に富んでいる。加水分解溶液の粘度を比較的強く保つためには平均分子量の低いペクチンまたはペクチン酸塩が出発物質として好ましい。本発明では分子量が50,000 g/モル以下のペクチンまたはペクチン酸塩が好ましい。好ましいペクチンまたはペクチン酸塩としてはトーマンケミカル（東京、日本）から入手できる「超低粘度ペクチン酸」や三晶（大阪府枚方市、日本）から入手できる「超低粘度ペクチン酸ナトリウム塩」がある。

【 0 0 2 0 】

本発明の重要な点は、ペクチンのリチウム塩、またはペクチン酸のリチウム塩を使用することでペクチンまたはペクチン酸塩の5重量%以上の溶液が容易に過酸化水素/鉄塩酸化用として得られることである。すなわち、ペクチンまたはペクチン酸に会合する陽イオンがリチウムであることである。ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩など、その他のアルカリ金属塩も本発明に使用することができる。しかし、出発物質であるペクチンまたはペクチン酸には関

係なく、リチウム塩は他の使用可能なアルカリ金属塩より水に良く溶ける。従って、本発明の好ましい実施の形態は、ペクチンまたはペクチン酸に会合する陽イオンが主としてリチウムの場合である。ペクチンのリチウム塩溶液を調製する簡単な方法は、まず、ペクチンの溶液を酸性にして酸の形で沈殿させることである。次に、この固体を分離し、水酸化リチウムで中和して水に溶解する。同様に、ペクチン酸のリチウム塩溶液を得る簡単な方法はペクチン酸を水酸化リチウムで中和して水に溶解することである。これらの中和反応に使用する場合、水酸化リチウムより水酸化リチウム一水和物の方が使い易くて好ましい。

【 0 0 2 1 】

本発明の第一段階として、ペクチンまたはペクチン酸の塩を水に溶解し、ペクチンまたはペクチン酸塩を5重量%以上含む溶液を調製する。得られた溶液のpHは3.0以上、5.0以下に調整する。溶液のpHは、無機酸水溶液またはアルカリ金属水酸化物水溶液を加えることによって前記範囲に調整することができる。無機酸の水溶液としては、6モル／リットル以下の塩酸が好ましい。アルカリ金属水酸化物の水溶液としては、5重量%以下の水酸化リチウム一水和物水溶液が好ましい。市販のペクチンまたはペクチン酸塩の前記pH範囲の溶液は、一般に少量の不溶性不純物を含んでいる。もし必要と思われる時は、過酸化水素および鉄塩を加える前に濾過をして、これらの不純物を容易に取り除くことができる。ペクチンおよびペクチン酸塩のすべてがそうではないが、多くのペクチンおよびペクチン酸塩出発原料は3.0より低いpHで溶解しない。5.0より高いpHでは、過酸化水素および鉄塩によるペクチンまたはペクチン酸塩の酸化は、遅すぎて問題である。三晶の「超低粘度ペクチン酸、ナトリウム塩」を使用した場合、得られる溶液の典型的なpHは約4.1である。

【 0 0 2 2 】

本発明の第二段階として、ペクチンまたはペクチン酸塩を過酸化水素および鉄塩で酸化する。100%過酸化水素は微量の不純物が存在すると激しく分解することが知られているため、過酸化水素は水溶液の形で加えることが好ましい。過酸化水素水溶液は、濃度が3%から90%の範囲のものが市販されている。本発明には30%乃至50%の範囲の過酸化水素溶液が好ましい。本発明の低分子量ポリガラ

クツロン酸を得るには、使用する過酸化水素の量をペクチンまたはペクチン酸塩に対して25モル%乃至160モル%とするのが好ましい。単量体ウロン酸メチルエステルを基本単位とするペクチンの分子量は190 g/モルである。単量体ウロン酸を基本単位とするペクチン酸の分子量は176 g/モルである。カチオンの種類に依存するが、ペクチン酸塩の分子量も同様にして計算される。より好ましくは、過酸化水素の量は、ペクチンまたはペクチン酸塩に対して45モル%乃至120モル%の範囲にあり、さらに好ましくは、65モル%乃至105モル%の範囲にある。

【 0 0 2 3 】

前記鉄塩は、鉄を含む塩であれば種類を問わないが、第一鉄塩が好ましい。第一鉄塩はペクチン/ペクチン酸塩の濃厚溶液のpH範囲で可溶であるため第二鉄塩よりも好ましい。使用可能な第1鉄塩として、臭化第一鉄、塩化第一鉄、グルコン酸第一鉄、ヨウ化第一鉄、乳酸第一鉄、硫酸第一鉄および過塩素酸第一鉄を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。取扱いが容易な点で第一鉄塩の水和物が好ましい。市販の第一鉄塩水和物の中では、コストの点で硫酸第一鉄七水和物が好ましい。使用される第一鉄塩の量は、過酸化水素に対して0.01モル%乃至10モル%の範囲が好ましく、0.05モル%乃至5モル%の範囲にあることがより好ましい。そして、0.1モル%乃至1モル%の範囲にあることがさらに好ましい。第一鉄塩水和物は固体で加えてもよいし、水溶液で加えてもよいが、水溶液の方が好ましい。

【 0 0 2 4 】

前記過酸化水素および鉄塩はペクチンまたはペクチン酸塩に同時に加えてもよいし、それぞれ別に加えてもよい。その場合、加える順序は問わない。より好ましい実施の形態では、過酸化水素水溶液を最初に加え、それから鉄塩を加える。添加時およびその後の酸化中は、ペクチンまたはペクチン酸塩溶液を激しく攪拌しながら十分冷却すべきである。酸化反応は激しい発熱反応なので、前記冷却作業は重要である。

【 0 0 2 5 】

過酸化水素/鉄塩によって行われる酸化反応は、過酸化水素が完全に消費されるまで、及び鉄塩が不要な鉄生成物に空気酸化されるまで行う。発熱と過酸化水

素の分解による発泡がおさまると酸化反応は終了したものと判断する。反応の終点は、不溶性の赤褐色鉄生成物が溶液から分離することで知ることができる。前記不溶性鉄生成物はウロン酸を含む水酸化第二鉄水和物と思われる。

【 0 0 2 6 】

本発明の第三段階として、酸化反応が終了すると、従来法によって、ポリガラクトロン酸を含む溶液を前記不溶性鉄生成物から分離する。その様な方法としては濾過および遠心分離がある。濾過による場合は、前記不溶性鉄生成物が濾紙上に除去され、ポリガラクトロン酸を含む透明な溶液は濾紙を通して収容器に集められる。

【 0 0 2 7 】

本発明の第四段階として、前記濾液のpHを3.0以下に調整する。濾液のpHが3.0以下であれば、濾液中のポリガラクトロン酸は実質的に酸の形で存在している。実質的に酸の形で存在するポリガラクトロン酸は、3.0より高いpHで存在するポリガラクトロン酸塩より、次の段階で容易かつきれいに沈殿する。

【 0 0 2 8 】

本発明の第五段階として、低分子量のアルコール、低分子量のカルボン酸またはそれらの混合物を前記反応混合液に添加してポリガラクトロン酸を選択的に沈殿させる。好ましい低分子量のアルコールとしてはメタノール、エタノール、n-プロパノールおよびイソプロパノールからなる群から少なくとも1つ以上選択されたアルコールが含まれる。好ましい低分子量のカルボン酸としては酢酸およびプロピオン酸からなる群から選択されたカルボン酸が含まれる。ポリガラクトロン酸を選択的に沈殿させるために使用される低分子量のアルコール、低分子量のカルボン酸またはそれらの混合物の量は、反応混合液の量に等しいかそれ以上、そして反応混合液の量の5倍以下が好ましい。

【 0 0 2 9 】

選択的に沈殿させた後、ポリガラクトロン酸は従来法によって分離される。その様な分離法として濾過や遠心分離を挙げることができる。続いて生成物を低分子量のアルコールで洗浄し、従来法に従って乾燥する。

【 0 0 3 0 】

本発明記載の方法によって調製されるポリガラクトロン酸は、実質的に非ガラクトロン酸系糖類不純物を含まない。実質的に非ガラクトロン酸系糖類不純物を含まないとは、試料を D_2O に溶解した10重量%溶液の ^{13}C -NMRにおいて、ポリガラクトロン酸のC-1、C-2、C-3、C-4、C-5およびC-6に相当する6つの主要なピークのみが観察できるということである。

【 0 0 3 1 】

本発明記載の方法によって調製されるポリガラクトロン酸の重合度は20より低い。平均重合度は、P.A.SchafferおよびM.Somogyi(J. Biol. Chem., 100, 695-713 (1933))の方法に従い、銅-ヨウ素滴定法によって決定される。この方法ではガラクトロン酸一水和物が標準糖として使用される。

【 0 0 3 2 】

【実施例】

以下に挙げる実施例によって本発明をさらに説明する。すべての操作は換気に優れたドラフトで行った。

【 0 0 3 3 】

(ポリガラクトロン酸の調製)

200 mLのビーカーに脱イオン水60 mLを入れ、ペクチン酸15g（日本国、トーマンケミカル、超低粘度ペクチン酸）を加えてスラリー状にした。前記スラリーに水酸化リチウム一水和物2.7 gを磁気攪拌器で攪拌しながら加えた。ペクチン酸は溶解し、pH約4の溶液を得た。脱イオン水を加えて溶液全量を100 mLにした。次に、31重量%の過酸化水素水溶液8.5 g、さらに消泡剤としてn-オクチルアルコール5滴を攪拌しながら加えた。硫化第一鉄七水和物0.1 gを含む溶液10 mLを新しく用意し、ペクチン酸/過酸化水素水溶液に攪拌しながら加えた。溶液を4時間、激しく攪拌し続けた。その間、激しい発熱が起こり、それから収まった。次に、混合液を沸騰するまで加熱し、それから#1ワットマン濾紙で熱濾過し、濾液を500 mLフラスコに集めた。濾液に6 N塩酸を攪拌しながら滴下し、変色域が1.3~4.4のマイクロファインpH試験紙を使って混合液のpHを2.5に調整した。濾液を激しく攪拌しながら、酢酸250 mLを加え、白色固体を沈殿させた。多孔性（孔径：16~40 μm ）ガラス濾過器で吸引濾過し、前記固体を集めた。さらに

、1-プロパノールで数回洗浄し、それから静置して風乾させた。最後に、前記固体を一定重量になるまで真空乾燥させた。生成物の収量は5.7 gであった。P.A .ShafferおよびM.Somogyi (J.Biol.Chem., 100, 695~713(1933))の方法により、前記生成物の重合度を決定した。該方法の標準糖には、エタノールと水から再結晶させたガラクトuron酸一水和物を使用した。その結果、ポリガラクトuron酸試料の測定重合度は16であった。生成物の純度は ^{13}C NMRによって評定した。試料約45 mgを重水0.4 mLに溶解し、室温でスペクトルを測定した。 ^{13}C NMR標準パルスシーケンスを使って16,000回走査してデータを収集した。スペクトルを図1に示す。ポリガラクトuron酸のC-1、C-2、C-3、C-4、C-5およびC-6に相当する6本の主要ピークが観測され、その内、C-2とC-5のピークはほとんど重なった。化学シフト値を下記表1に示す。

【 0 0 3 4 】

本発明の具体的な実施の形態を明らかにし、説明してきたが、もちろん当業者による変更や改良が行われるであろう。従って、本発明は、明らかにしてきた特定の形態に限定されるものではなく、本発明の思想と範囲を逸脱しない限り、特許請求の範囲は、そのすべての変更を包含するものとする。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

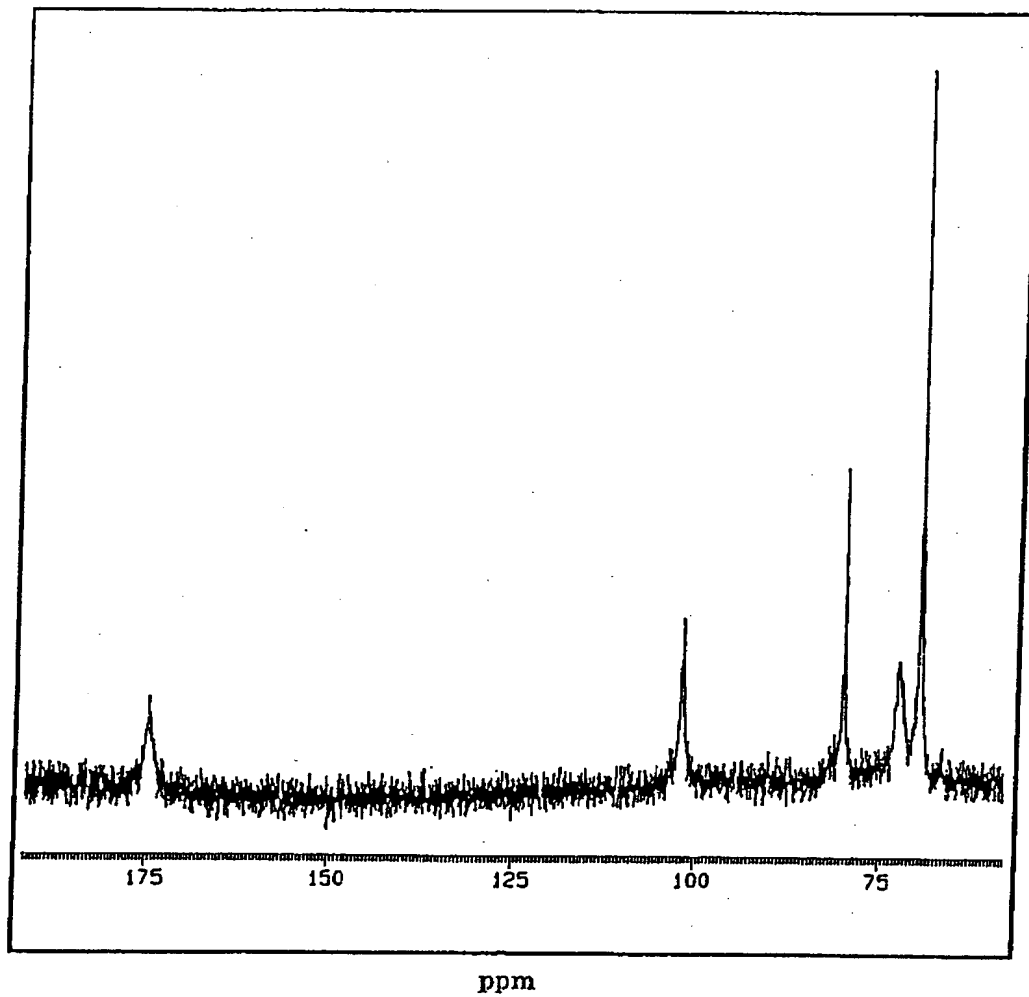
| 炭素 | 化学シフト (ppm) |
|-----|-------------|
| C-1 | 101.7 |
| C-2 | 69.7 |
| C-3 | 72.2 |
| C-4 | 79.9 |
| C-6 | 69.6 |
| C-6 | 174.5 |

【図面の簡単な説明】

【図 1】は室温で測定したポリガラクトuron酸試料の ^{13}C -NMRスペクトルである。60 ppmから185ppmまでの領域のスペクトルが示してある。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重合度が20未満のポリガラクトロン酸を製造する実用的な方法を提供する。

【解決手段】 第1に、ペクチンまたはペクチン酸塩を水に溶解させて、ペクチンまたはペクチン酸塩を5重量%以上含む溶液を調製する。第2に、前記溶液に過酸化水素および鉄塩を加えて前記ペクチンまたはペクチン酸塩を酸化させる。第3に、前記酸化反応が終了した後、ポリガラクトロン酸を含む溶液を不溶性の鉄生成物から分離する。第4に、ポリガラクトロン酸を含む溶液を酸性にしてpHを3.0以下にする。第5に、低分子量アルコール、低分子量カルボン酸またはそれらの混合物を加えて、ポリガラクトロン酸を選択的に沈殿させる。最後に、従来法によってポリガラクトロン酸を単離する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002369]

1. 変更年月日 1990年 8月20日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
氏 名 セイコーエプソン株式会社